

DERWENT-ACC-NO: 1991-169093
 DERWENT-WEEK: 199123
 COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD
 TITLE: Annealing superconductive materials - by irradiating
 laser beam while heating in oxygen-contg. atmos.,
 determining annealing temp. according to min. peak
 intensity
 PATENT-ASSIGNEE: FUJITSU LTD[FUIT]
 PRIORITY-DATA: 1989JP-0240139 (September 18, 1989)
 PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03103380 A	April 30, 1991	N/A	000	N/A

 APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03103380A	N/A	1989JP-0240139	Sep 18, 1989

 INT-CL (IPC): C01G029/00, C04B041/80, H01B012/06
 ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03103380A
 BASIC-ABSTRACT:
 Method comprises: irradiating a laser beam onto an oxide high-temp.
 superconductor (SC) while being heated in oxygen-contg. atmos., simultaneously
measuring Raman spectra from the oxide SC; continuously detecting peak
intensity at the wavelength specific of the non-SC phase, and determining
annealing temp. by defining the temp. at which a min. peak intensity was obtd.;
 and annealing the SC under oxygen at the annealing temp. thus determined above.
 Also claimed is an appts. which comprises a Raman spectroscopy apparatus
 comprising a laser beam source, an optical system, a spectrometer, a detector;
 a chamber type annealing heater composed of a heating means, a laser
 transparent window, a support for the SC, and an inlet and outlet for the
 oxygen gas; and a control system which comprises a data processor and a control
 means to operate the heating means accordingly.
 USE/ADVANTAGE - Optimum annealing of SC materials can be conducted.
 CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5
 TITLE-TERMS: ANNEAL SUPERCONDUCTING MATERIAL IRRADIATE LASER BEAM HEAT OXYGEN
 CONTAIN ATMOSPHERE DETERMINE ANNEAL TEMPERATURE ACCORD MINIMUM PEAK
 INTENSITY
 DERWENT-CLASS: L03 U14 X12
 CPI-CODES: L03-A01C;
 EPI-CODES: U14-F; X12-D06;
 SECONDARY-ACC-NO:
 CPI Secondary Accession Numbers: C1991-073319
 Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-129442

⑫ 公開特許公報(A)

平3-103380

⑤Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成3年(1991)4月30日
 C 04 B 41/80 Z A A Z 7412-4G
 C 01 G 29/00 Z A A 7158-4G
 // H 01 B 12/06 Z A A
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 超伝導材料のアニール方法およびアニール装置

⑰特 願 平1-240139

⑱出 願 平1(1989)9月18日

⑲発 明 者 中 村 友 二 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
 内
 ⑲発 明 者 記 村 隆 章 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
 内
 ⑲出 願 人 富 士 通 株 式 会 社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 ⑲代 理 人 弁 理 士 青 木 朗 外 4 名

明 細 書

1. 発明の名称

超伝導材料のアニール方法およびアニール装置

2. 特許請求の範囲

1. 酸素含有雰囲気下で加熱している酸化物高温超伝導体にレーザー光を照射し、該酸化物高温超伝導体からの散乱光をラマン分光として計測し、非超伝導相の所定波長のピーク強度を継続的に計測して最小値を示した時点での加熱温度をアニール温度とし、当該アニール温度をもって酸素雰囲気下で酸化物超伝導体をアニールすることを特徴とする酸化物高温超伝導体のアニール方法。

2. レーザ光源(11)、光学系(14)、分光器(15)および検出器(16)からなるラマン分光計測部(1)と、

加熱手段(21・22)、レーザー光透過窓(23)、酸化物高温超伝導体の支持台(27)、および酸素含有ガスの出入口(24・25)を備えたチャンバー式アニール加熱部(2)と、

前記ラマン分光計測部(1)からのデータを処理して非超伝導相の所定波長のピーク強度変化に応じて前記加熱手段(21・22)へ制御指令を与える制御部(3)と、からなることを特徴とする酸化物高温超伝導体のアニール装置。

3. 発明の詳細な説明

〔概 要〕

最近、開発研究が進んでいる酸化物高温超伝導体の酸素含有雰囲気下でのアニール方法および装置に関し、

アニールの際に同時に酸化物超伝導体の薄膜の構造変化を測定、評価して最適なアニール条件を決定することのできるアニール方法およびそのためのアニール装置を提供することを目的とし、

酸素含有雰囲気下で加熱している酸化物高温超伝導体にレーザー光を照射し、該酸化物高温超伝導体からの散乱光をラマン分光として計測し、非超伝導相の所定波長のピーク強度を継続的に計測して最小値を示した時点での加熱温度をアニール温度とし、当該アニール温度をもって酸素雰囲気下

で酸化物高温超伝導体をアニールする方法に構成する。

〔産業上の利用分野〕

本発明は、最近、開発研究が進んでいる酸化物高温超伝導体の酸素含有雰囲気下でのアニール方法および装置に関する。

酸化物高温超伝導物質（例えば、ビスマースーロンチウム－カルシウム－銅－酸素（Bi-Sr-Ca-Cu-O）系やイットリウム－ビスマースー銅－酸素（Y-Bi-Cu-O）系）は、従来用いられていた超伝導物質（ニオブ（Nb）、窒化ニオブ（NbN）、ニオブ3ゲルマニウム（Nb₃Ge）など）に比べて、臨界温度（T_c）が液体窒素温度（77 K）以上にもなるほど高いとの特徴を有する。このために、超伝導状態にするための冷却に高価な液体ヘリウムを用いなくてもすみ、取扱いが容易になり、より実用に適した超伝導物質として新たな超伝導素子の材料、従来の半導体素子の配線材料などに適用できる。

たときのアニール条件を捜して、これを最適なアニール条件としている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、酸化物超伝導体を構成する成分比、例えば、Bi・Sr・Ca・Cu・Oなどの組成比がわずかでも異なると、最適アニール条件が変わるために、アニール条件を設定するための予備的なアニールおよび特性測定に多大な時間と労力を必要とした。

本発明の目的は、アニールの際に同時に酸化物超伝導体の薄膜の構造変化を測定、評価して最適なアニール条件を決定することのできるアニール方法およびそのためのアニール装置を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

上述した目的が、酸素含有雰囲気下で加熱している酸化物高温超伝導体にレーザ光を照射し、該酸化物高温超伝導体からの散乱光をラマン分光と

〔従来の技術〕

実用化のためには、超伝導特性の良い酸化物超伝導体の薄膜を作成する必要がある。この超伝導薄膜の作成には種々の成長、成膜法が用いられているが、成膜しただけでは優れた超伝導特性を示さないために、成膜後に、適当な酸素分圧の雰囲気中で適切な温度にてアニール（加熱処理）を行なって、超伝導特性を改善させることが多い。このアニールの際に、酸化物超伝導体の膜を構成する成分比がわずかに異なると、最適アニール条件も変わるため、最適なアニール条件を短時間に容易に設定できるアニール方法および装置が求められている。

従来より、酸化物超伝導膜のアニールと超伝導特性評価は別々に行なわれている。電気炉などのアニール装置にて適当な酸素分圧および温度を設定してアニールを行ない、これを冷却して室温にもどしてから、X線回折や電気抵抗の温度依存性を調べて、臨界温度が高い超伝導相の回折ピークが現われるアニール条件や高い臨界温度が得られ

して計測し、非超伝導相の所定波長のピーク強度を継続的に計測して最小値を示した時点での加熱温度をアニール温度とし、当該アニール温度をもって酸素雰囲気下で酸化物高温超伝導体をアニールすることを特徴とする酸化物高温超伝導体のアニール方法によって達成され、さらに、レーザ光源、光学系、分光器および検出器からなるラマン分光計測部と、加熱手段、レーザ光透過窓、酸化物高温超伝導体の支持台、および酸素含有ガスの出入口を備えたチャンバー式アニール加熱部と、前記ラマン分光計測部からのデータを処理して非超伝導相の所定波長のピーク強度変化に応じて前記加熱手段へ制御指令を与える制御部と、からなることを特徴とする酸化物高温超伝導体のアニール装置によっても達成される。

〔作用〕

本発明では、アニール時に高温状態の酸化物超伝導体膜のラマン散乱光をその場で検出、測定し、該超伝導膜に存在する非超伝導相（部分）からの

格子振動ピーク強度(ラマン強度)の変化を温度変化に対応して計測して、ピーク強度が最低となる温度(最小を通過した時点の温度)を最適温度と決め、この温度にてアニール装置(電気炉)の昇温を止めて維持してアニールを行なうようにしている。

格子振動エネルギーは、臨界温度の高い超伝導結晶、臨界温度の低い超伝導結晶および超伝導特性を示さない結晶(あるいは、アモルファス相)でそれぞれ異なるので、ラマンスペクトル上での別のピークとして識別が可能である。そして、アニール前の酸化物超伝導体薄膜には非超伝導相が多量に存在し、アニールの加熱によってこれが熱的反応によって超伝導結晶へと変化する。それでも、加熱(アニール)温度が高くなりすぎると、別の非超伝導相ないし臨界温度の低い結晶に変化する。したがって、非超伝導相が最も少ない酸化物超伝導体膜に優れた超伝導特性が現われるので、最適なアニール温度はラマンスペクトルの非超伝導相のピーク強度が最低となる温度と一致するわ

なる。支持台27にはアニール温度測定用の熱電対28が取付けられている。そして、制御部3は検出器16にて得られたデータを処理して、詳しくは後述するように非超伝導相のピーク強度の変化を経時的に計測して減少の最小値から増大への変化時点にてアニール加熱部2の電源22へ加熱温度一定維持信号を出すものである。

Bi-Sr-Ca-Cu-O系の高温超伝導体の薄膜を作成する場合で説明すると、まず、MgO基板の上にスパッタ法でBi: Sr: Ca: Cuが1: 1: 1: 2の組成比である膜を形成し、これを上述したアニール装置のチャンバー式加熱部2にてアニールする。酸素・ヘリウム混合ガスを導入口24から入れて排出口25から出すようにして酸素含有雰囲気として、ヒータ21によって一定の昇温速度にて温度Tまで基板4を加熱し、その温度にて1時間保持するアニールを行なう。なお、酸素濃度が7~8%で残りHeガスの場合には、加熱(アニール温度)Tは820~870℃である。

酸素濃度7.1%として、加熱(アニール)温度

けである。

〔実施例〕

以下、添付図面を参照して、本発明の実施態様例によって、本発明をより詳しく説明する。

第1図に示すように、本発明に係る酸化物高温超伝導体のアニール装置は、基本的に3つの構成部であるラマン分光計測部1と、チャンバー式アニール加熱部2と、制御部3とからなる。ラマン分光計測部1は、Arイオン(又はKrイオン)などのガスレーザであるレーザ光源11と、ミラー12および集光レンズ13を含む光学系14と、分光器15と、高感度のマルチチャンネル検出器などの検出器16とからなる。アニール加熱部2は、抵抗加熱ヒータ21およびその電源22からなる加熱手段と、合成石英(又はサファイア)などのレーザ光透過窓23および酸素含有ガスの導入口24および排出口25を有するチャンバー26と、該チャンバー26内で透過窓23の下方に配置される酸化物高温超伝導体薄膜を形成した基板4を担持する支持台27とから

Tを837℃(a)、840℃(b)、843℃(c)、845℃(d)および847℃(e)それぞれにして、アニール中にラマンスペクトルを測定し、そしてアニール処理後に酸化物超伝導体膜の抵抗(温度に応じた抵抗変化)を測定した。

第2図に、845℃アニール温度のときのラマンスペクトルを示す。これは、上述した本発明に係るアニール装置において、レーザ光源11からArレーザ光を発射して、ミラー12および透過窓23を介して加熱状態のBi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体膜(を有する基板4)に照射する。そして、散乱された光を集光レンズ13を介して分光器15で分光し検出器25にて検出してラマンスペクトルが得られる。第2図中、ラマン強度のピークBおよびCは超伝導特性を示す結晶のフォノンピークであり、ピークAはCa、Cu、Oからなる微結晶ないしアモルファス状の非超伝導相からのフォノンピークと考えられる。

そして、第3図にアニールした酸化物超伝導体膜(a)~(e)の温度による抵抗変化の結果を

示す。837℃でのアニールのときに、最も高い温度にて抵抗が0となる優れた超伝導特性を有する酸化物超伝導体膜となることがわかる。847℃でのアニールでは、超伝導特性を示さないようになってしまう。また、アニール処理を行なわないままの酸化物膜は高抵抗であって超伝導特性を示さない。

ラマンスペクトルにおける約 550 cm^{-1} のピークAの強度を特定選択して、加熱(アニール)温度との関係を調べると、第4図に示すグラフが得られる。第4図において、ピークAは温度が高くなるにつれて減少し、837℃近傍で最小(ゼロに近い)となり、さらに温度が上昇すれば、ピークAは増大する。この最小となる温度(約837℃)は、第3図に示した最も優れた超伝導特性となるアニール温度と一致する。

さらに、第5図は、上述したBi-Sr-Ca-Cu-O酸化物超伝導体とはその組成(成分比)がわずかに異なる酸化物超伝導体の場合に得られたアニール温度と 550 cm^{-1} のピーク強度との関係を示す

グラフである。この場合には、ピークA強度は820℃にて最小値となり、これが最良の臨界温度特性を有するようになるアニール温度と一致している。

これらのことから、本発明に係るアニール装置の制御部3にて検出器16から得られたラマンスペクトル中の非超伝導相ピークAの強度を継続的に測定、評価して、減少から増大へ変換する最小値を決定する。この決定値での加熱温度がその酸化物超伝導体膜の最適アニール温度であり、制御部3から加熱部2の電源22へ温度上昇でない温度維持の指令(信号)を送り、所定時間のアニール処理を行なう。このアニール時間の制御も上述したようにラマン分光測定で最適時間(終了時間)を決めることができる。

上述の実施例では、MgO基板上にスパッタ法でBi-Sr-Ca-Cu-O酸化物膜を形成しているが、基板としてはYSZ(イットリウム安定化ジルコニア)、 MgAl_2O_4 (マグネシアスピネル)、 TiSrO_3 (チタン酸ストロンチウム)などを用いる

ことができ、成膜法に蒸着法、分子線エピタキシャル(MBE)法、化学気相エピタキシャル(CVD)法を採用することもできる。さらに、Y-Bi-Cu-O系などの酸化物超伝導体にも本発明は適用できる。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明によれば、酸化物高温超伝導体(膜)のアニールに際し、その構造変化をラマン分光を利用して加熱中に測定、評価し、非超伝導相のピーク強度変化に基づいて、最良の超伝導特性を得るアニール処理を容易に行なうことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る酸化物高温超伝導体膜のアニール装置の概略図であり、

第2図は、Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体膜のラマンスペクトルであり、

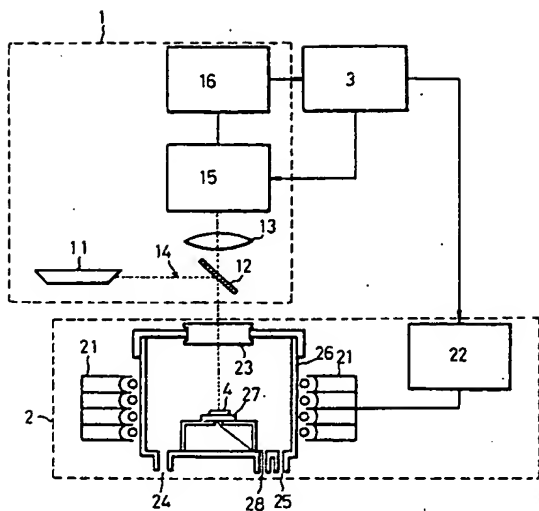
第3図は、Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体膜のアニール温度ごとの温度と抵抗との関係を示すグラ

フであり、

第4図は、Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体膜のアニール温度と非超伝導相ピーク強度との関係を示すグラフであり、

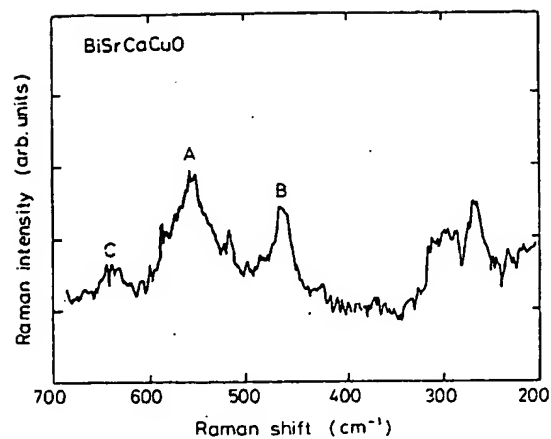
第5図は、第4図の超伝導体膜と組成が少しずれた超伝導体膜のアニール温度と非超伝導相ピーク強度との関係を示すグラフである。

- 1…ラマン分光計測部、2…アニール加熱部、
- 3…制御部、
- 4…酸化物超伝導体膜付き基板、
- 11…レーザ光源、15…分光器、
- 16…検出器、21…ヒータ、
- 22…電源、23…透過窓、
- 26…チャンバー。



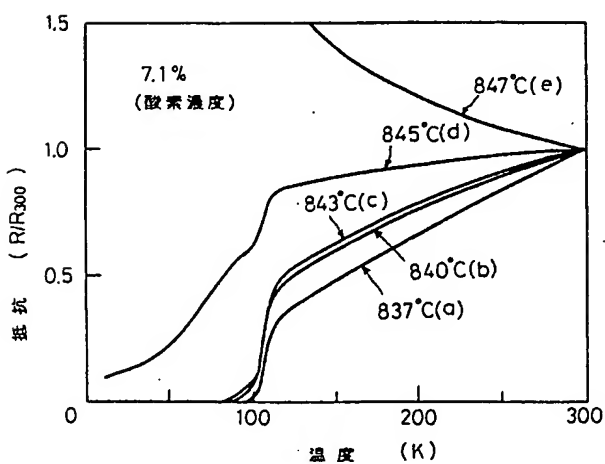
第 1 図

- 1...ラマン分光計測部
- 2...アニール加熱部
- 3...制御部
- 4...酸化物超伝導体膜付き基板
- 11...レーザー光源
- 15...分光器
- 21...ヒータ
- 22...電源
- 23...試料

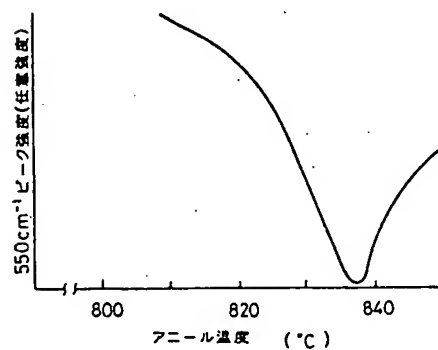


ラマンスペクトル

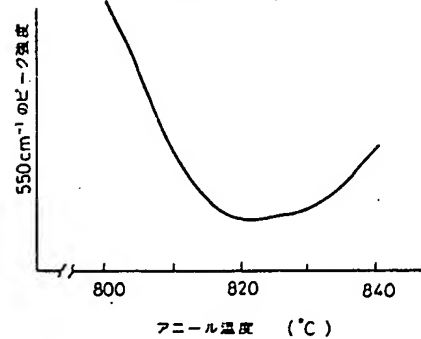
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図